

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT HỖN HỢP CỦA MỘT SỐ ĐẤT HIẾM VỚI NAPHTHOYLTRIFLOAXETON VÀ 2,2'-DIPYRIDIN N-OXI.

Đến tòa soạn 8 - 4 - 2014

Đinh Thị Hiền

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội

Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Minh Hải, Nguyễn Hùng Huy.

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF SOME TERNARY RARE EARTH METAL COMPLEXES OF NAPHTHOYLTRIFLOACETONE AND 2,2'-DIPYRIDYL N-OXI

Ternary complexes of rare earth metals Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho with naphthoyl trifluoroacetone and 2,2'-dipyridyl N-oxi were prepared. IR and NMR spectroscopies were utilized for structural characterizations of the complex. The results confirmed that the coordinated water molecules were displaced by 2,2'-dipyridyl N-oxi and that the coordination of the central metal ion is through oxygen atoms of β -diketone ligand and nitrogen, oxygen atoms of 2,2'-dipyridyl N-oxi.

Keywords: Rare earth, β -diketone, luminescent materials, complexes.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, phức chất của các nguyên tố đất hiếm rất được quan tâm bởi khả năng phát quang của chúng. Chúng được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như thiết bị quang học, đầu dò phát quang trong phân tích sinh y, cảm biến phát quang, diốt phát quang, vật liệu phát quang. Các phức chất đất hiếm có khả năng phát quang là do sự chuyển năng lượng từ phối tử đến ion trung tâm hay còn gọi là “hiệu ứng

ăngten”. Để tăng hiệu quả phát quang, ion đất hiếm phải được phối trí bởi phối tử thích hợp để bão hòa cầu phối trí của chúng. β -diketon là một trong những phối tử thích hợp nhất để tổng hợp kiểu phức chất này. Theo những nghiên cứu gần đây, dao động liên kết C-H trong phối tử có thể là nguyên nhân làm mất năng lượng và do đó làm giảm khả năng phát quang của ion đất hiếm. Do đó, khi thay thế nhóm C-H trong phối tử β -diketon bằng nhóm C-F có năng lượng

thấp hơn là một cách hiệu quả để khắc phục vấn đề này. Hơn nữa, tác nhân phụ trợ cũng đóng vai trò quan trọng trong phức chất đất hiếm do chúng ngăn chặn nước phối trí với ion đất hiếm, dẫn đến tăng khả năng phát quang của phức chất [1, 2,3,4]. Vì vậy chúng tôi tiến hành tổng hợp và nghiên cứu phức chất hỗn hợp của một số nguyên tố đất hiếm (Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho) với naphthoyltrifloaxeton và 2,2'-dipyridyl N-oxi.

2. THỰC NGHIỆM

Chúng tôi chưa tìm thấy tài liệu nào nói về qui trình tổng hợp các phức chất hỗn hợp của Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho với naphthoyltrifloaxeton (TNB) và 2,2'-dipyridyl N-oxi. (Bpy-O₁). Việc tổng hợp các phức chất này được mô phỏng theo qui trình tổng hợp phức chất hỗn hợp 2-(2,2,2-Trifloethyl)-1-indonat của Eu, Sm với o-phenantrolin trong tài liệu [5].

2.1. Tổng hợp các naphthoyltrifloaxetonat đất hiếm với 2,2'-dipyridyl N-oxi..

Hỗn hợp gồm 0,1 mmol naphthoyltrifloaxetonat đất hiếm (Ln-TNB) và 0,2 mmol Bpy-O₁ trong 30ml methanol được khuấy đều trong 2h ở 50⁰C. Khi dung dịch còn khoảng 5ml,

phức chất tách ra. Lọc, rửa kết tủa bằng hỗn hợp dung môi rượu - nước tỉ lệ 1:3 và làm khô ở nhiệt độ phòng. Màu sắc của các sản phẩm được mô tả trong bảng 1. Hiệu suất 70~80%.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon dựa trên phản ứng tạo phức bền của ion đất hiếm với EDTA ở pH ≈ 5 và chất chỉ thị là asenazo III.

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy FTIR 8700, trong vùng 400-4000 cm⁻¹, theo phương pháp ép viên KBr tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR và ¹³C-NMR của Y(TNB)₃.Bpy-O₁ được ghi trên máy Bruker-500MHZ ở 300k, dung môi CDCl₃, tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

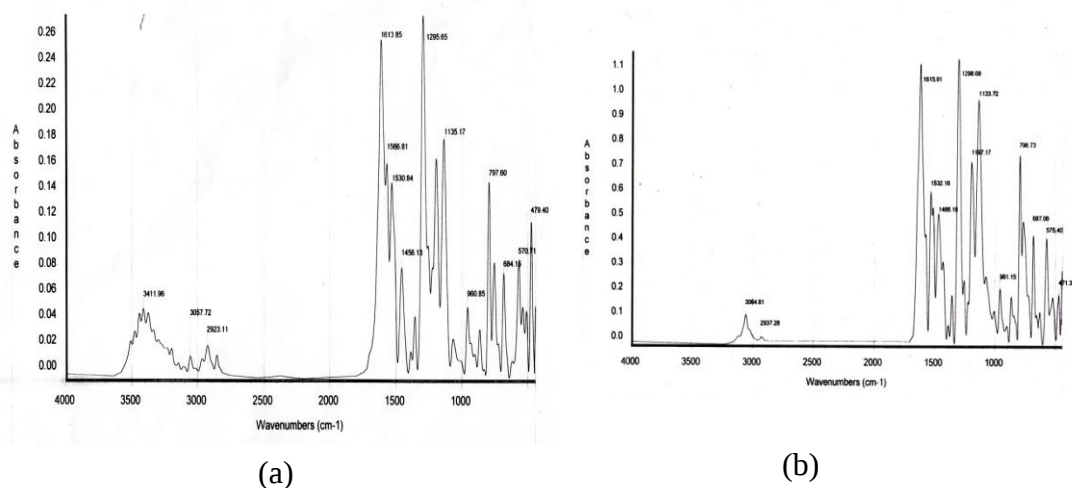
3.1. Phân tích hàm lượng kim loại trong phức chất

Kết quả ở bảng 1 cho thấy hàm lượng kim loại tính theo công thức giả định của các phức chất tương đối phù hợp với kết quả xác định bằng thực nghiệm.

Bảng 1. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong các phức chất

STT	Công thức giả định của phức chất	Màu sắc của Phức chất	Hàm lượng ion kim loại trong phức chất (%)	
			Lý thuyết	Thực nghiệm
1	Y(TNB) ₃ . Bpy-O ₁	Trắng	8.40	8.38
2	Pr(TNB) ₃ . Bpy-O ₁	Xanh nhạt	12.72	12.71
3	Sm(TNB) ₃ . Bpy-O ₁	Vàng nhạt	13.43	13.40
4	Eu(TNB) ₃ . Bpy-O ₁	Hồng nhạt	13.58	13.56
5	Tb(TNB) ₃ . Bpy-O ₁	Vàng nhạt	14.12	14.10
6	Ho(TNB) ₃ . Bpy-O ₁	Vàng nhạt	14.57	14.56

3.2. Phổ hồng ngoại



Hình 1: Phổ hồng ngoại: (a). $\text{Eu}(\text{TNB})_3(\text{H}_2\text{O})_2$; (b). $\text{Eu}(\text{TNB})_3.\text{Bpy-O}_1$

Việc quy kết các dải hấp thụ trong phổ hồng ngoại của các phức chất dựa trên việc so sánh phổ của chúng với phổ của phối tử tự do.

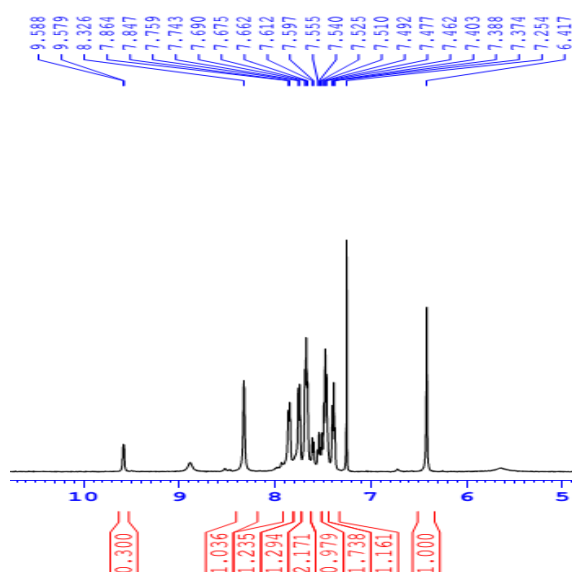
Bảng 2. Các dải hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại của phức chất và phối tử (ν , cm^{-1}).

STT	Hợp chất	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{CH(OPh}_3+\text{TNB)}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-F}}$	$\nu_{\text{N-O}}$	$\nu_{\text{M-O}}$
1	Bpy- O_1	-	3054	-	-	1252	-
2	$\text{Y}(\text{TNB})_3.\text{Bpy-O}_1$	-	3060	1613	1303	1190	576
3	$\text{Pr}(\text{TNB})_3.\text{Bpy-O}_1$	-	3065	1617	1295	1191	574
4	$\text{Sm}(\text{TNB})_3.\text{Bpy-O}_1$	-	3065	1616	1299	1197	575
5	$\text{Eu}(\text{TNB})_3.\text{Bpy-O}_1$	-	3055	1614	1297	1199	573
6	$\text{Tb}(\text{TNB})_3.\text{Bpy-O}_1$	-	3060	1615	1298	1192	577
7	$\text{Ho}(\text{TNB})_3.\text{Bpy-O}_1$	-	3065	1617	1302	1193	578

Trong phổ hồng ngoại của các phức chất hỗn hợp không xuất hiện các dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH trong vùng $3000\div 3500\text{ cm}^{-1}$, trong khi các dải này thể hiện rất rõ trong các phức chất bậc hai tương ứng

[6], chứng tỏ nước đã bị đẩy ra khỏi cầu phối trí. Các dải trong vùng $3055\div 3065\text{ cm}^{-1}$ thuộc về dao động hóa trị của nhóm $=\text{CH}$ của vòng thơm naphtalen của phối tử TNB và Bpy- O_1 . Dải hấp thụ tại $1613\div 1617\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động

của nhóm C=O của TNB phối trí. Các dải trong vùng $1295\div1303\text{ cm}^{-1}$ thuộc về dao động hóa trị của nhóm C-F. Dải trong vùng $573\div577\text{ cm}^{-1}$ được qui gán cho dao động hóa trị của liên kết M-O. Dải hấp thụ tại 1252 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm N-O trong phối tử Bpy-O₁ đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn trong phổ của các phức chất ($1190\text{-}1199\text{ cm}^{-1}$). Điều đó chứng tỏ trong các phức chất, liên kết kim loại – phối tử đã được hình thành qua nguyên



Hình 2: Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR của Y(TNB)₃.Bpy-O₁

Trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H của Y(TNB)₃.Bpy-O₁, tín hiệu singlet ở 6.42ppm với tỉ lệ tích phân 3.0 đặc trưng cho proton của dixeton được qui gán cho 3H của CH trong 3 phối tử TNB. Các tín hiệu ở 7.37÷9.58ppm đặc trưng cho proton của vòng thơm, chúng tôi qui gán cho các H của vòng naphthalen và vòng bispyridin. Việc qui gán chủ yếu dựa trên sự phân tách của các tín hiệu và tỉ lệ tích phân thu được.

tử oxi của nhóm –N-O làm cho liên kết N-O trong phối tử bị yếu đi.

3.3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân

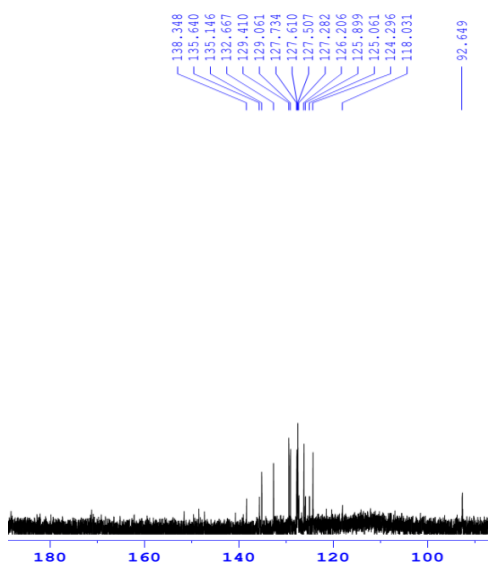
Để xác định chính xác hơn cấu trúc của phức chất, chúng tôi chọn một phức chất đại diện là phức chất Y(III) để nghiên cứu bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H và ¹³C.

Hình 2 là phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H của phức Y(TNB)₃.Bpy-O₁. Sự qui gán các tín hiệu được trình bày ở bảng 3. Số thứ tự các H của naphthalen được chỉ ra trong hình 4.

Bảng 3. Sự qui gán các tín hiệu trên phổ ¹H-NMR của Y(TNB)₃.Bpy-O₁

STT	Vị trí (ppm)	Đặc điểm	Tích phân	Qui gán
1	9.58	doublet	1,0	1H của C _a
2	8.89	doublet	1,0	1H của C _{a'}
3	8.3	singlet	3,0	3H của C ₁
4	7.74÷ 7.86	multiplet	7,0	6H của C ₃ , C ₄ , 1H của C _b
5	7.66÷7.69	doublet+ doublet	6,0	6H của C ₅ , C ₈
6	7.37÷7.61	multiplet	11,0	5H của C _d , C _c , C _{d'} , C _{b'} , C _{c'} . 6H của C ₇ , C ₆
7	6.42	singlet	3,0	3H của CH xeton

Như vậy, trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H của Y(TNB)₃.Bpy-O₁ ngoài các tín hiệu cộng hưởng xuất hiện như trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H của Y(TNB)₃(H₂O)₂ [6] còn có thêm các tín hiệu cộng hưởng của các nguyên tử H của phối tử Bpy-O₁. Để khẳng định thêm về cấu trúc của Y(TNB)₃.Bpy-O₁, chúng tôi sử dụng phương pháp cộng hưởng từ ¹³C (Hình 3, bảng 4).



Hình 3: Phổ cộng hưởng từ ^{13}C -NMR của $\text{Y}(\text{TNB})_3\cdot\text{Bpy-O}_1$

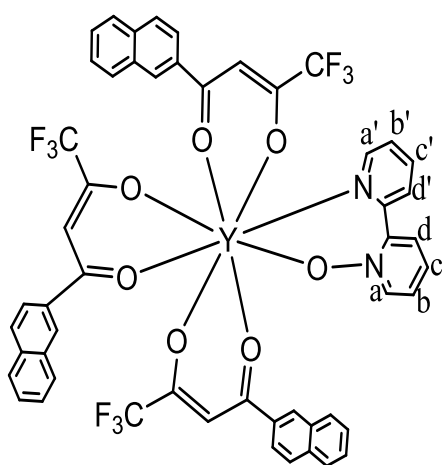
Trên phổ ^{13}C -NMR xuất hiện 22 tín hiệu cộng hưởng ứng với bộ khung cacbon của phân tử $\text{Y}(\text{TNB})_3\cdot\text{Bpy-O}_1$. Hai tín hiệu ở 188,1ppm và 171,6ppm được qui gán cho 2 nguyên tử C của nhóm C=O. Tín hiệu quartet ở 118 ppm ứng với C của nhóm C-F, tín hiệu đơn bội ở 92,6ppm ứng với C của nhóm CH vùng xeton. Các tín hiệu ở 124,3-153,2 ppm đặc trưng cho cacbon vòng thơm được qui gán cho 18 cacbon của vòng thơm, trong đó 10 tín hiệu của C vòng

Bảng 4: Các tín hiệu trên phổ ^{13}C -NMR của $\text{Y}(\text{TNB})_3\cdot\text{Bpy-O}_1$

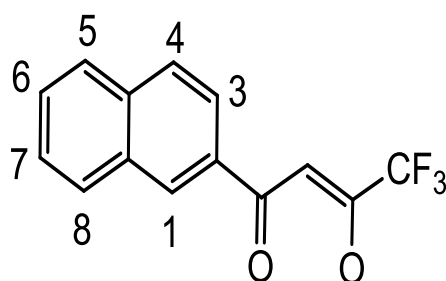
STT	Vị trí (ppm)	Đặc điểm	Qui gán
1	188,1	singlet	2C của C=O nhóm xeton
2	171,6	Quartet	
3	118,0	Quartet	C của nhóm CF_3
4	92,6	singlet	C của C-H của xeton
5	124,3÷ 153,2	singlet	10 C của vòng naphtalen, 8C của vòng Bpy

naphtalen và 8 tín hiệu của C vòng bispyridin. Do việc qui gán từng tín hiệu là phức tạp và không cần thiết nên chúng tôi không qui gán cụ thể từng tín hiệu cho C của vòng naphtalen và vòng bispyridin.

Từ các kết quả thu được bằng phân tích nguyên tố, phương pháp phổ hồng ngoại và phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân, chúng tôi đưa ra giả thiết về sự phối trí các phức chất (Hình 4).



(a)



(b)

Hình 4: Phức chất (a); Phối tử (b)

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được 6 phức chất $\text{Ln}(\text{TNB})_3\text{Bpy-O}_1$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$), và nghiên cứu các sản phẩm thu được bằng phương pháp phổ hồng ngoại. Đã nghiên cứu phức chất $\text{Y}(\text{TNB})_3\text{Bpy-O}_1$ bằng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C . Kết quả cho thấy có sự phối trí giữa phối tử và các ion kim loại qua các nguyên tử oxi của xeton và qua nguyên tử nitơ và oxi của Bpy-O₁, phân tử Bpy-O₁ đã đẩy nước ra khỏi cầu phối trí của các phức chất bậc hai.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài, mã số 104.02-2011.31.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jangbo Yu, Hongjie Zhang, Lianshe Fu, Ruiping Deng, Liang Zhou, Huarong Li, Fengyi Liu, Huili Fu, Synthesis, structure and luminescent properties of a new praseodymium(III) complex with β -diketone, *Inorganic chemistry communication*(6), 852-854 (2003).

2. Jing Wu, Hong-Yan Li, Qui-Lei Xu, Yu-Cheng Zhu, Yun-Mei Tao, Huan-Rong Li, You-Xuan Zheng, Jing-Lin Zuo, Xiao-Zeng You, Synthesis and photoluminescent properties ternary lanthanide (Eu(III), Sm(III), Nd(III), Er(III), Yb(III)) complexes containing

4,4,4-trifluoro-1-(-2-naphthyl)-1,3-butanedionate and carbazole-functionalized ligand, *Inorganica Chimica Acta*, 2394-2400(2010).

3. Jose A. Fernandes, Rute A. Sá Ferreira, Martyn Pillinger, Luis D. Carlos, Josua Jepsen, Alan Hazell, Paulo Ribeiro-Claro, Isabel S.Goncalves, Investigation of europium(III) and gadolinium(III) complexes with naphthoytrifluoroacetone and bidentate heterocyclic amines, *Journal of Luminescence* 113, 50-63(2005).

4. Duarte, Adriana P.; Gressier, Marie; Menu, Marie-Joelle; Dexpert-Ghys, Jeannette; Caiut, Jose Mauricio A.; Ribeiro, Sidney J. L. Structural and Luminescence Properties of Silica-Based Hybrids Containing New Silylated-Diketonato Europium(III) Complex *Journal of Physical Chemistry C*, 116(1), 505-515 (2012).

5. Jingya Li, Hongfeng Li, Pengfei Yan, Peng Chen, Guangfeng Hou, and Guangming Li, Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of 2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-1-indone Lanthanide Complexes, *Inorganic Chemistry*(2011).

6. Triệu Thị Nguyệt, Đinh Thị Hiền, Nguyễn Minh Hải, Nguyễn Hùng Huy, Cao Thị Ly. Tổng hợp và nghiên cứu phức chất naphthoyltrifluoroacetone của một số nguyên tố đất hiếm. *Tạp chí hóa học*, T51(3AB/2013), tr369-372(2013).